

PAT-NO:

JP403150263A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 03150263 A

TITLE:

PRODUCTION THEREOF

BLACK ZIRCONIA CERAMIC AND

PUBN-DATE:

June 26, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HARADA, YOSHIJI

ASANO, TOMOYUKI

ADACHI, SHIGERU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

JGC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO:

JP01286650

APPL-DATE:

November 2, 1989

INT-CL (IPC): C04B035/48

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a ceramic containing titanium oxide partially deficient in oxygen, having deep-black color tone and excellent flexural strength, by sintering raw material ceramic comprising ZrO_{2-x} , $Y_{2-x}O_{3-x}$ and TiO_{2-x} in a hydrogen gas-containing reducing atmosphere at a given temperature.

CONSTITUTION: Raw material ceramic comprising 70-90wt.% zirconium oxide, 14-4wt.% yttrium oxide and 16-6wt.% titanium oxide is prepared. Then the raw

material ceramic is sintered in a hydrogen gas-containing reducing atmosphere at 1,250-1,500°C and oxygen of titanium oxide is partially resulted in a loss and blackened to give black zirconia ceramic. Since the prepared zirconia ceramic has sufficient luster, deep-black color tone suitable as an ornament and excellent mechanical strength, the ceramic is preferably useful as a material for watch case, stickpin, etc.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-150263

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

C 04 B 35/48

C 7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 黒色ジルコニアセラミックスおよびその製造方法

⑮ 特 願 平1-286650

⑯ 出 願 平1(1989)11月2日

⑰ 発 明 者 原 田 芳 次 宮城県黒川郡富谷町東向陽台2-18-11
 ⑰ 発 明 者 阿 佐 野 朋 之 宮城県仙台市若林区中倉2丁目17-10
 ⑰ 発 明 者 足 立 茂 宮城県仙台市泉区将監5-6-13
 ⑰ 出 願 人 日 揮 株 式 会 社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 ⑰ 代 理 人 弁 理 士 志 賀 正 武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

黒色ジルコニアセラミックスおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化ジルコニウム70～90wt%、酸化イットリウム4～14wt%、酸化チタン6～16wt%の組成からなり、かつ上記酸化チタンの酸素の一部が欠損された黒色ジルコニアセラミックス。

(2) 酸化ジルコニウム70～90wt%と、酸化イットリウム4～14wt%と、酸化チタン6～16wt%の組成からなる原料セラミックスを、水素ガスを含む還元性ガス雰囲気中、1250～1500℃の条件で焼結することを特徴とする黒色ジルコニアセラミックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は、時計用ケース、時計バンド、時計用文字板、ハンドバッグの金具部品、ネクタイビ

ンなどの装飾用部材、黒色を必要とするセラミックス機械部材あるいはIC封止用ケースなどの黒色を必要とするセラミックス電子部材などの各種セラミックス部材に使用される黒色ジルコニアセラミックスに関する。

「従来の技術」

近時、セラミックスに着色を施し、装飾用などの新しい分野でセラミックスを利用すべく、種々の着色セラミックスが研究されてきている。

この着色セラミックスのうち、黒色ジルコニアセラミックスについては、従来より多くの提案がなされ(特開昭59-121165号公報、同59-227770号公報、同60-42276号公報、同60-90872号公報、同60-180975号公報、同60-246262号公報、同61-117156号公報、同61-136960号公報、同62-105986号公報、同62-202859号公報、同63-100059号公報、同63-147861号公報、同63-182252号公報、同63-182252号公

報、同63-185857号公報)、また、既に時計ケース、バンドなどでは一部実用化が行なわれている。

「発明が解決しようとする課題」

しかしながら、従来の黒色ジルコニアセラミックスは、その色調が黒褐色に近い黒や薄い黒色などであって、真黒色の色調が得られておらず、特に真黒色の良好な色調が要求される装饰材料あるいは電子、機械部品用の用途においては、従来の黒色セラミックスに代わる真黒色のセラミックス材料の提供が切望されている。

また、従来の黒色ジルコニアセラミックスでは機械強度も問題となっており、曲げ強度の低いセラミックス材料では截断や研磨加工の際に破損するおそれもあった。

この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、真黒色の良好な色調が得られ、かつ機械強度の優れた黒色ジルコニアセラミックスの提供を目的としている。

「課題を解決するための手段」

黒色ジルコニアセラミックスでは、酸化イットリウム(Y_2O_3 、以下イットリアという)を含む酸化ジルコニウム(ZrO_2 、以下ジルコニアという)からなるセラミックスに、黒色の着色材料として、酸素が一部欠損した酸化チタンを添加し、真黒色のセラミックスとしたものである。

ここで、ジルコニアセラミックスの黒色着色材料として、酸素が一部欠損した酸化チタンを使用した理由について説明すると、一般に、白色のアルミナやジルコニアセラミックスの黒色着色材料としては、焼結温度域でしかも酸化雰囲気中で黒色となるCr、Co、Fe、Mnなどの重金属酸化物類と、還元雰囲気中で黒色となる炭素や低酸素含有金属酸化物(酸素が一部欠損した酸化チタンも含まれる)あるいは金属まで還元した場合などがある。

そして、次の実験によりジルコニアセラミックス母材中に添加するに好適な着色材料の検討を行った。すなわちFe、Co、Ni、Tiの各酸化物を、ジルコニア(3Y)粉末中に金属換算1wt%、3wt

上記課題を解決するために、この発明に係わる黒色ジルコニアセラミックスは、酸化ジルコニウム70～90wt%、酸化イットリウム4～14wt%、酸化チタン6～16wt%の組成からなり、かつ上記酸化チタンの酸素の一部が欠損されてなるものである。

また、上記黒色ジルコニアセラミックスの製造方法としては、請求項2に記載したように、酸化ジルコニウム70～90wt%と、酸化イットリウム4～14wt%と、酸化チタン6～16wt%の組成からなる原料セラミックスを、水素ガスを含む還元性ガス雰囲気中、1250～1500℃の条件で焼結する方法が好ましい。

以下、この発明をさらに詳細に説明する。

この発明の黒色ジルコニアセラミックスにおいては、黒色の着色材料として、酸素が一部欠損した酸化チタン(TiO_{2-x})が用いられる。ルチルやアナターゼと称される通常の酸化チタン(TiO_2)は、水素を含む還元雰囲気中で加熱すると、酸素の一部が欠損して黒色化する。この発明に係わる

6wt%となるように混合し、さらに混合粉末を成形し、還元焼結して焼結体の色調および割れの発生を調べた。その結果、 TiO_2 を添加したものが最も黒色化し、その研磨面は艶のある真黒色を呈し、かつ割れやクラックの無い黒色ジルコニアセラミックスが得られた。

一方、 TiO_2 以外の酸化物を添加した焼結体には割れ、クラックが生じた。さらに、X線回折の結果、この割れやクラックはジルコニアセラミックスの部分安定化領域(混合結晶状態)が崩れたために生じることが判明した。

上述の実験結果より、酸化チタン(TiO_2)をジルコニアセラミックス中に添加し、還元雰囲気中で焼結して、酸化チタンの酸素の一部を欠損させて黒色化することにより、真黒色の良好な色調を呈し、機械強度にも優れた黒色ジルコニアセラミックスが得られることが確認された。

ジルコニアセラミックスに対する酸化チタンの添加量は、6～16wt%の範囲に設定される。この酸化チタンの添加量が6wt%以下であると、還

元焼結して得られるジルコニアセラミックスの色が真黒色とならない。また酸化チタンを16wt%以上添加しても黒色度は変化せず、ジルコニアセラミックスの持つ機械強度、特に曲げ強度が低下してしまうために好ましくない。この機械強度の点から酸化チタンの添加量は8~11wt%の範囲とすることが特に好ましい。

この酸化チタンの原料としては、チタニア(TiO_2)粉末、 Ti_2O_3 粉末あるいは有機チタン化合物(例えば $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$)など還元雰囲気焼結で黒色化するチタン化合物が用いられる。チタニアを原料とする場合、原料粒度は細かい方が色調、強度の点で望ましく、市販の粉体状チタニアを使用する場合には、平均粒径が $0.2\mu m$ 程度のチタニア微粉末が用いられ、さらに、ゾル溶液中に分散される平均粒径が約500Åの市販品などが特に好適に使用される。

また、この発明に係わる黒色ジルコニアセラミックスに加えられるイットリアは、ジルコニアセラミックスの安定化材となるものであって、その添

次いで、得られた混合粉末を、板状、円板状、リング状、ブロック状、筒状などの所望形状に成形する。

この混合粉末の成形操作においては、所望の形状の金型に上記混合粉末を入れ、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 程度の圧力で成形する乾式成形法が好適に使用される。また場合によっては、この乾式成形の後、CIP(冷間静水圧加圧)処理を施しても良い。

次いで、脱バインダー処理を実施した成形体を還元焼結炉内に入れ、水素ガスを含む還元雰囲気中、 $1250\sim 1500^\circ\text{C}$ で1~数時間の還元焼結を行う。

この還元焼結において、雰囲気ガスとしては、2vol%以上、好ましくは5vol%以上の水素ガスと、アルゴン、ヘリウムあるいは窒素ガスなどの不活性ガスとの混合ガスが用いられる。この混合ガス中の水素ガス濃度が2vol%以下であると、黒色化が不十分となり、得られる黒色ジルコニアセラミックスの色調が真黒色とならないおそれがある。

加量は4~14wt%の範囲で設定される。イットリアの添加量が4wt%以下であると、焼結体にクラックを生じるおそれがあり、また添加量を14wt%以上とすると、得られるジルコニアセラミックスの曲げ強度が悪くなる。

また、ジルコニアの量は、上記イットリアおよび酸化チタンの残部(70~90wt%)となるように設定される。

次に、この発明に係わる黒色ジルコニアセラミックスの製造方法を説明する。

この方法では、まず、粉末ジルコニア70~90wt%、粉末イットリア4~14wt%および酸化チタン粉末(チタニアなど)6~16wt%の各原料粉末を均一に混合する。

これら原料粉末の混合において好適に使用される調製方法の一例を記すと、各原料粉末を水またはエタノールなどの有機溶媒と共にボールミルに入れて約24時間湿式粉碎し、その後、得られたスラリーに成形用バインダーを添加して、スプレードライヤーで乾燥、造粒する方法がある。

また還元焼結の温度が 1250°C 以下であるとセラミックスの黒色化が進行し難くなるとともに、ジルコニアセラミックス自体の焼結が不十分となって、強度低下を招くおそれがある。また 1500°C 以上とすると、セラミックス中の結晶粒の粗大化等によって曲げ強度など機械強度の低下を招くおそれがある。

この還元焼結によって、真黒色の良好な色調で、割れやクラックの無い機械強度の優れた黒色ジルコニアセラミックスが得られる。得られた焼結体は、必要に応じて研磨や切断が施され、時計用外装部品などの装飾材料あるいは電子、機械部品などの各種の部材として利用される。

以下、実施例により、この発明の効果を明確にする。

「実施例」

この発明に係わる製造方法に基づいて黒色ジルコニアセラミックスを作製した。

(実施例1)

ジルコニア3Y(3molの Y_2O_3 を含む)粉末2.

5.5 Kg、イットリア粉末 0.17 Kg、チタニアとして 0.29 Kg(石原産業社製 商品名CSゾル使用)、純水 4.5 Kgを容量 10ℓのボールミルにいれ、24時間粉砕混合した。この後、ボールミルよりスラリーを取り出し、このスラリーに成形用バインダーを添加後、スプレードライヤーにて乾燥、造粒した。

次に、得られた造粒粉を乾式プレス機にて、圧力 1 ton/cm^2 で直径 50mm、厚さ 7mmの円板状に成形した。

次に、得られた成形体を脱バインダー炉を使用して脱バインダー処理を行った。

次に、この成形体を還元焼結炉内に入れ、炉内を還元用雰囲気ガスで置換し、 1330°C 、2時間で焼結を行った。還元用雰囲気ガスは窒素 95 vol%、水素 5 vol%の組成のものを用いた。

この還元焼結により、ジルコニア 79.0 wt%、イットリア 11.0 wt%、酸素の一部が欠損したチタニア 10.0 wt%の組成からなる円板状の黒色ジルコニアセラミックスが得られた。

とした以外は実施例1と同一条件で製造し、得られた焼結体の状態、色調(研磨面の色調)および曲げ強度を測定した。結果を表1に示す。

(実施例4)

ジルコニア粉末 83.6 wt%
イットリア粉末 6.4 wt%
チタニアとして 10.0 wt%(CSゾル使用)
焼結温度 1380°C

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

(実施例5)

ジルコニア粉末 82.4 wt%
イットリア粉末 9.6 wt%
チタニアとして 8.0 wt%(CSゾル使用)
焼結温度 1350°C

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

(実施例6)

ジルコニア粉末 82.4 wt%
イットリア粉末 9.6 wt%

得られた黒色ジルコニアセラミックスの表面を鏡面研磨し、黒色度を観察したところ、研磨面は十分な艶をもち、その色調も装飾品として好ましい真黒色であった。また、得られた黒色ジルコニアセラミックスの曲げ強度を測定した結果、曲げ強度は平均 80 Kg/cm^2 と高く、装飾材料の用途に十分実用が可能であった。

(実施例2)

先の実施例1と同一組成で、チタニアの原料を平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の粉体を使い、それ以外は同一条件として、黒色ジルコニアセラミックスを製造した。

その結果、実施例1と同一の色調で、同程度の曲げ強度をもった黒色ジルコニアセラミックスが得られた。

(実施例3)

ジルコニア粉末 88.0 wt%
イットリア粉末 5.0 wt%
チタニアとして 7.0 wt%(CSゾル使用)
焼結温度 1400°C

チタニア粉末 8.0 wt%(平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の粉体チタニアを使用)

焼結温度 1350°C

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

(実施例7)

ジルコニア粉末 77.6 wt%
イットリア粉末 12.4 wt%
チタニアとして 10.0 wt%(CSゾル使用)
焼結温度 1350°C

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

一方、上記各実施例との比較のために、次に示す比較例(比較例1～比較例4)を製造し、上記各実施例と同様に、焼結体の状態、色調(研磨面の色調)および曲げ強度を調べた。

(比較例1)

ジルコニア粉末 86.8 wt%
イットリア粉末 3.2 wt%
チタニアとして 10.0 wt%(CSゾル使用)

焼結温度 1400℃

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

(比較例2)

ジルコニア粉末 88.3 wt%

イットリア粉末 6.7 wt%

チタニアとして 5.0 wt% (CSゾル使用)

焼結温度 1400℃

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

(比較例3)

ジルコニア粉末 80.6 wt%

イットリア粉末 9.4 wt%

チタニアとして 10.0 wt% (CSゾル使用)

焼結温度 1550℃

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

(比較例4)

ジルコニア粉末 74.8 wt%

イットリア粉末 15.2 wt%

チタニアとして 10.0 wt% (CSゾル使用)

焼結温度 1350℃

とした以外は実施例1と同一条件で製造した。結果を表1に示す。

以下余白

表 1

	ZiO ₂	Y ₂ O ₃	TiO ₂	焼結温度	焼結体	色 調	曲げ強度
	wt%			(℃)	の 状 態		Kg/cm ²
実 施 例 3	88.0	5.0	7.0	1400	—	真黒色	1 0 3
実 施 例 4	83.6	6.4	10.0	1380	—	真黒色	8 5
実 施 例 5	82.4	9.6	8.0	1350	—	真黒色	7 9
実 施 例 6	82.4	9.6	8.0	1350	—	真黒色	7 3
実 施 例 7	77.6	12.4	10.0	1350	—	真黒色	6 0
比 較 例 1	86.8	3.2 [*]	10.0	1400	亀裂	真黒色	
比 較 例 2	88.3	6.7	5.0 [*]	1400	—	灰黒色	
比 較 例 3	80.6	9.4	10.0	1550 [*]	—	真黒色	2 7
比 較 例 4	74.8	15.2 [*]	10.0	1350	—	真黒色	3 3

*……請求範囲外

表1からも明らかなように、この発明に係わる実施例1～実施例7の各黒色ジルコニアセラミックスは、真黒色の良好な色調が得られ、また曲げ強度も比較例のものに比べて高い値を示した。

さらに、得られた焼結体を裁断、研磨して加工性を調べたところ、加工の際に割れやクラックを生じることなく、加工性についても良好であった。

以上、各実施例に基づいて詳細に説明したが、この発明の内容はこれらの例に限定されることなく、種々の改変が可能である。例えば、上記各実施例では、混合粉末の造粒粉を乾式プレス機を用いて成形したが、この乾式プレス成形法の代わりに、ドクターブレード法、押出成形法、射出成形法、鋳込み成形法等を用いることも可能である。

また、成形体の還元焼結についても、使用する還元用雰囲気ガスは、先の実施例のものに限らず、アルゴン、ヘリウムなどの窒素以外の不活性ガスと水素ガスとの混合ガスであっても良い。

「発明の効果」

以上説明したように、この発明によれば、十分な艶をもち、色調も装飾品として好ましい真黒色であり、また曲げ強度などの機械強度の点においても優れた黒色ジルコニアセラミックスを提供できる効果がある。

出願人 日揮株式会社